

MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

JAPANESE

1/1

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-143985

(43)Date of publication of application : 26.05.2000

(51)Int.Cl.

C08L 79/08  
C08K 3/28  
C08L101/16  
G02B 5/00  
G02B 5/20  
G02F 1/1335

(21)Application number : 11-238235

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 25.08.1999

(72)Inventor : TSUKAMOTO JUN  
KAWASAKI MANABU  
TOMITA FUMIO

(30)Priority

Priority number : 10244964 Priority date : 31.08.1998 Priority country : JP

## (54) BLACK COATING COMPOSITION, RESIN BLACK MATRIX, COLOR FILTER AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a black coating composition having high light shielding properties and high volume resistance, useful as a resin black matrix suitable as a light shielding film of a color filter for liquid crystal display by making the composition include a titanate nitride having a X-ray intensity ratio based on X-ray diffraction intensity of a specific value or larger than it.

**SOLUTION:** This block coating composition comprises (A) a titanate nitride and (B) a resin as essential components. A titanate nitride having an X-ray intensity ratio R shown by the equation  $R=I_3/[I_3+1.8 \times (I_1+1.8 \times I_2)]$  of  $\geq 0.24$  when the maximum diffraction intensity is I1 in the case of diffraction angle 20 of the titanate nitride by CuK $\alpha$  line as an X-ray source of 25° to 26°, the maximum diffraction line intensity is I2 in the case of 27° to 28° and the maximum diffraction line intensity is I3 in the case of 36° to 38° is used as the component A. The primary particle diameter of the component A is preferably  $\leq 60$  nm. A polyimide resin is preferable as the component B. Preferably the objective composition has  $\geq 1010$   $\Omega \cdot \text{cm}$  electric resistance and  $\geq 3$  optical concentration based on 1  $\mu\text{m}$  film thickness.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.03.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3724269

[Date of registration] 30.09.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-143985  
(P2000-143985A)

(43)公開日 平成12年5月26日 (2000.5.26)

(51)Int.Cl.

C 08 L 79/08

C 08 K 3/28

C 08 L 101/16

G 02 B 5/00

5/20

識別記号

101

F I

C 08 L 79/08

テマコード(参考)

C 08 K 3/28

Z

G 02 B 5/00

B

5/20

101

G 02 F 1/1335

500

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平11-238235

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

(22)出願日

平成11年8月25日 (1999.8.25)

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(31)優先権主張番号 特願平10-244964

(72)発明者 塚本 遼

(32)優先日 平成10年8月31日 (1998.8.31)

滋賀県大津市園山一丁目1番1号 東レ株

(33)優先権主張国 日本 (JP)

式会社滋賀事業場内

(72)発明者 川崎 学

滋賀県大津市園山一丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72)発明者 富田 文雄

滋賀県大津市園山一丁目1番1号 東レ株

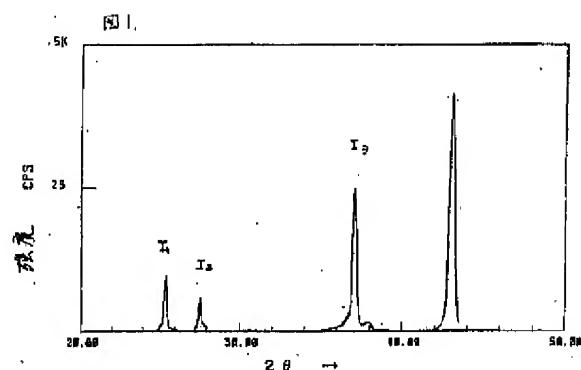
式会社滋賀事業場内

(54)【発明の名称】 黒色被覆組成物、樹脂ブラックマトリックス、カラーフィルターおよび液晶表示装置

(57)【要約】

【課題】遮光性、抵抗性ともに優れた黒色被覆組成物、樹脂ブラックマトリックスを得、さらに表示性、遮光性に優れたカラーフィルタ、液晶表示装置を提供する。

【解決手段】ポリイミド樹脂とX線強度比Rの高いチタン酸塗化物粉末とを含有する黒色被覆組成物、ブラックマトリックス、カラーフィルター、および液晶表示装置。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】チタン酸塗化物と樹脂を必須成分として含有する黒色被覆組成物であって、Cu K $\alpha$ 線をX線源とした場合のチタン酸塗化物の回折角2 $\theta$ が25°～26°

$$R = I_3 / [ I_3 + 1.8 \times (I_1 + 1.8 \times I_2) ] \quad (1)$$

が0.24以上である黒色被覆組成物。

【請求項2】X線強度比Rが0.28以上である請求項1記載の黒色被覆組成物。

【請求項3】樹脂がエポキシ樹脂、アクリル樹脂、アクリルエポキシ樹脂、シロキサンポリマ系樹脂、ポリイミド樹脂から選ばれる少なくとも一種である請求項1または2記載の黒色被覆組成物。

【請求項4】チタン酸塗化物とポリイミド樹脂の組成重量比が、チタン酸塗化物/ポリイミド樹脂=90/10～40/60の範囲にあることを特徴とする請求項3記載の黒色被覆組成物。

【請求項5】黒色被覆組成物の光学濃度(OD値)が、膜厚1μmあたり3.0以上でかつ電気抵抗が10<sup>9</sup>Ω・cm以上である請求項1～4のいずれかに記載の黒色被覆組成物。

【請求項6】請求項1～5のいずれかに記載の黒色被覆組成物からなる樹脂ブラックマトリックス。

【請求項7】請求項6に記載の樹脂ブラックマトリックスを使用してなる液晶表示用カラーフィルター。

【請求項8】請求項7に記載のカラーフィルターを用いた液晶表示装置。

【請求項9】液晶表示装置がインプレーンスイッチング方式である請求項8に記載の液晶表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高抵抗黒色被覆膜組成物、樹脂ブラックマトリックス液晶表示用カラーフィルターおよび液晶表示装置に関する。

【0002】液晶表示装置は、液晶の電気光学応答を用いることにより、画像や文字の表示や、情報処理などに用いられるものであり、具体的には、パソコン、ワードプロセッサー、ナビゲーションシステム、液晶テレビ、ビデオなどの表示画面や、液晶プロジェクター、液晶空間変調素子などに用いられる。

## 【0003】

【従来の技術】液晶表示において、画素間、あるいは駆動回路部分など光の透過を防止することが望ましい部分には遮光膜としてブラックマトリックスが必要となる。遮光膜の材質としては、クロム、ニッケル、アルミニウム等の消衰係数の大きな素材が採用されている。これらの金属を用いた遮光膜の製膜方法としては、蒸着法、スパッタ法、真空製膜が一般的であり、該遮光膜のパターン化は、フォトリソグラフィー法によって行われる。典型例としては、上記方法で成膜された金属薄膜上にフォトレジストを塗布、乾燥した後、フォトマスクを介して

\*°での最大回折線強度をI<sub>1</sub>、27°～28°での最大回折線強度をI<sub>2</sub>、36°～38°での最大回折線強度をI<sub>3</sub>とした場合に次式(1)で示されるX線強度比R

10 R = I<sub>3</sub> / [ I<sub>3</sub> + 1.8 × (I<sub>1</sub> + 1.8 × I<sub>2</sub>) ] (1)  
紫外線を照射してレジストパターンを形成後、エッチング、レジスト剥離の工程を経て製造される。しかしながらこの方法では工程の煩雑さから製造コストが高くなり、従ってカラーフィルター自体のコストが高くなる。  
さらに、この金属薄膜により形成されたブラックマトリックスを有する液晶表示装置用基板を搭載した場合、金属薄膜表面の反射率が高いため、強い外光に照射されると、反射光が強く表示品位が著しく低下するという問題が生じる。

【0004】一方、金属以外の遮光材としてはカーボンブラックが利用されており、特開平9-15403号公報に示されるごとく、樹脂とカーボンブラックからなる組成物を適当な溶剤に分散してペーストを作成し、該ペーストを液晶基板に塗布することによってブラックマトリックスが形成される。この場合においても遮光膜のパターン化は上述のフォトリソグラフィーと同様の方法によって行われる。該ブラックマトリックスはペースト塗布法で成膜されること、反射率の低いカーボンブラックを遮光材としていること、からプロセス上に低コストが図れるとともに、金属遮光材と比較して反射率を低減できること等の特長を有する。

【0005】従来の液晶表示装置の構造は、基本的にはブラックマトリックスを有する電極基板と、透明基板上に透明導電膜を形成した対向電極基板、および前記2枚の基板間に挟まれた液晶層からなるものである。特に、これら液晶表示装置を用いてカラー表示を行うには、ブラックマトリックスに加え、色選択性を有する画素からなるカラーフィルターを基板上に形成する方法が採られている。該液晶層には前もって所定の構造を取らせてあり、2枚の基板間に印加された電界によって構造が制御され、この構造変化にともなって液晶層を透過する光量が調節されることによって表示が行われる。

【0006】所定の液晶構造としては、現在Twisted Nematics(TN)構造と呼ばれる液晶構造、すなわち厚み方向にわたってねじれた構造をとらせる方式が最も一般的である。しかし、TN方式による液晶表示では視野角が狭いという問題があり、視野角拡大フィルム等を用いて視野角を拡げているのが現状である。

【0007】一方、広い視野角が得られる液晶表示方式として特開平7-159786号公報にあるようなインプレーンスイッチング(IPS)方式と呼ばれる方式が注目されている。本方式では、液晶分子を電極基板に並行に配向させるとともに、一方の基板上にのみ櫛形状の電極を対向させて形成し、対向電極間に電界を加え、すなわち液晶層面内方向に電界を加えて液晶を層面

内で回転することによって透過光量を調節する。

【0008】しかし、電界が液晶層面内方向にかかる上記IPS方式では対向基板のブラックマトリックスの電気抵抗が低いと、電界が正常に印加されず、そのためには液晶配向に乱れが発生して表示ムラの原因となるという問題が生じる。

【0009】また、従来からブラックマトリックス用遮蔽剤として知られているカーボンブラックは遮光性は高いものの、電気抵抗が低いため高抵抗化には適していない。カーボンブラックの組成比率を減少させることによって高抵抗化を図ることは可能であるが、その際には高い遮光性を保てないという課題がある。高い電気抵抗を有する遮蔽剤の一つとしてとしては、酸化チタン( $Ti_xO_y$ 、一般に  $x/y$  は  $1/2$  より大)が知られている(特開昭64-26820など号公報)。また、遮光特\*

$$R = I_3 / [I_3 + 1.8 \times (I_1 + 1.8 \times I_2)] \quad (1)$$

が0.24以上である黒色被覆組成物、これらの黒色被覆組成物からなる樹脂ブラックマトリックス、これらの樹脂ブラックマトリックスを使用してなる液晶表示用カラーフィルター並びにこれらのカラーフィルターを用いた液晶表示装置を提供する。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の黒色被覆組成物とは基板上に形成された遮光性を有する黒色薄膜状形態を持ち、遮光材としてチタン酸塗化物を必須成分として含有する。本発明で遮光剤として使用されるチタン酸塗化物は一般に  $Ti_xN_yO_z$  (ただし、 $0 < x < 2.0$ 、 $0.1 < y < 2.0$ ) の組成からなり、以下の方法で製造されるが、特にこれらに限定されるものではない。(1) 二酸化チタンまたは水酸化チタンをアンモニア存在下で高温還元する方法(特開昭60-65069号公報、特開昭61-201610号公報)。(2) 二酸化チタンまたは水酸化チタンにバナジウム化合物を付着させ、アンモニア存在下で高温還元する方法(特開昭61-201610号公報)。発明者らはより遮光性の高いチタン酸塗化物を探索する検討を鋭意検討した結果、X線回折強度をもとにした上記式(1)で示されるX線強度比Rが0.24以上、より好ましくは0.28以上、さらに好ましくは0.3以上のチタン酸塗化物が高い遮光性を持つことを見出した。ここで、X線強度比Rは以下の方法で求められる。すなわち、チタン酸塗化物のX線回折スペクトルを通常のX線回折装置を用いて、 $CuK\alpha$ 線をX線源として測定する。図1に示したように、回折角  $2\theta$  が  $25^\circ \sim 26^\circ$  での最大回折線強度を  $I_1$ 、 $27^\circ \sim 28^\circ$  での最大回折線強度を  $I_2$ 、 $36^\circ \sim 38^\circ$  の付近での最大回折線強度を  $I_3$  とした場合に、上記式(1)から求められる。なお、回折線強度とは回折線のピーク位置におけるX線回折強度である。

【0013】一方、表示品質向上の上でブラックマトリックスの高抵抗化が必要とされており、特にインプレー

\* 性がより優れたものとして、チタン酸塗化物を用いた高抵抗遮蔽膜が公知である(特開平1-141963号公報)。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記チタン化合物いずれも遮光性が十分ではないという課題がある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するためには本発明はチタン酸塗化物と樹脂を必須成分として含有する黒色被覆組成物であって、 $CuK\alpha$ 線をX線源とした場合のチタンブラックの回折角  $2\theta$  が  $25^\circ \sim 26^\circ$  での最大回折線強度  $I_1$ 、 $27^\circ \sim 28^\circ$  での最大回折線強度  $I_2$ 、 $36^\circ \sim 38^\circ$  での最大回折線強度  $I_3$  とした場合に次式(1)で示されるX線強度比R、

が0.24以上である黒色被覆組成物、これらの黒色被覆組成物からなる樹脂ブラックマトリックス、これらの樹脂ブラックマトリックスを使用してなる液晶表示用カラーフィルター並びにこれらのカラーフィルターを用いた液晶表示装置を提供する。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の黒色被覆組成物とは基板上に形成された遮光性を有する黒色薄膜状形態を持ち、遮光材としてチタン酸塗化物を必須成分として含有する。本発明で遮光剤として使用されるチタン酸塗化物は一般に  $Ti_xN_yO_z$  (ただし、 $0 < x < 2.0$ 、 $0.1 < y < 2.0$ ) の組成からなり、以下の方法で製造されるが、特にこれらに限定されるものではない。(1) 二酸化チタンまたは水酸化チタンをアンモニア存在下で高温還元する方法(特開昭60-65069号公報、特開昭61-201610号公報)。(2) 二酸化チタンまたは水酸化チタンにバナジウム化合物を付着させ、アンモニア存在下で高温還元する方法(特開昭61-201610号公報)。発明者らはより遮光性の高いチタン酸塗化物を探索する検討を鋭意検討した結果、X線回折強度をもとにした上記式(1)で示されるX線強度比Rが0.24以上、より好ましくは0.28以上、さらに好ましくは0.3以上のチタン酸塗化物が高い遮光性を持つことを見出した。ここで、X線強度比Rは以下の方法で求められる。すなわち、チタン酸塗化物のX線回折スペクトルを通常のX線回折装置を用いて、 $CuK\alpha$ 線をX線源として測定する。図1に示したように、回折角  $2\theta$  が  $25^\circ \sim 26^\circ$  での最大回折線強度を  $I_1$ 、 $27^\circ \sim 28^\circ$  での最大回折線強度を  $I_2$ 、 $36^\circ \sim 38^\circ$  の付近での最大回折線強度を  $I_3$  とした場合に、上記式(1)から求められる。なお、回折線強度とは回折線のピーク位置におけるX線回折強度である。

【0014】ここで黒色被覆組成物の電気抵抗とは体積電気抵抗( $\rho$ )を言い、この体積電気抵抗はガードリング付きの3端子法で黒色被覆膜の上下に設けられた電極面に電圧を印加し、流れた電流から求められる。または、基板上に形成された対向する電極を黒色被覆膜で覆い、該対向電極に電圧を印加して電流および電極形状をもとに求めてよい。

【0015】本発明の黒色被覆組成物の光学濃度(OD値)は膜厚  $1\mu m$ あたり3.0以上であることが好ましい。ここで光学濃度OD(optical density)値は例えば顕微分光器(大塚電子製MCPD2000)を用いて下記の関係式より求めたものである。

$$OD \text{ 値} = \log_{10} (I_0 / I)$$

ここで  $I_0$  は入射光強度、  $I$  は透過光強度である。なお、OD値は膜厚に比例するので、遮光性の大きさを本発明では  $1\mu m$ あたりのOD値として示している。

【0016】本発明に使用されるチタン酸塗化物の一次粒子径は  $100\text{nm}$ 以下、より好ましくは  $60\text{nm}$ 以下が好ましい。一次粒子径は、電子顕微鏡による算術平均により求めることができる。

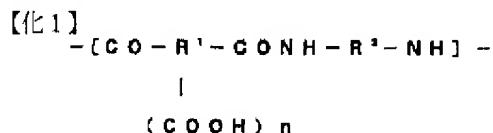
【0017】本発明に用られる樹脂としては、感光性、非感光性樹脂のいずれも使用され、具体的にはエポキシ樹脂、アクリルエポキシ樹脂、アクリル樹脂、シロキサンポリマ系樹脂、ポリイミド樹脂、ケイ素含有ポリイミド樹脂、ポリイミドシロキサン樹脂、ポリマレイミド樹脂等のポリイミド系樹脂が好ましく用いられる。特にポリイミド樹脂は樹脂の前駆体樹脂とチタン酸塗化物から製造される塗液は保存安定性に優れ、また得られたブラックマトリックスは平坦性、塗布性、耐熱性の点ですぐ

れている。

【0018】以下、ポリイミド樹脂を使用した場合について具体的に述べる。チタン酸窒化物/ポリイミド樹脂の重量組成比は、90/10~40/60の範囲が高抵抗かつ高い光学濃度(OD値)を有する上で好ましい。重量比率が90/10を越えると、チタン酸窒化物が多くなるため黒色被覆膜の電気抵抗が低下傾向となる。また、40/60未満となると光学濃度(OD値)が急激に低下する傾向となる。ただし、チタン酸窒化物からなる該黒色被覆膜は青みを帯びるので色度調整等のために、電気抵抗や光学濃度(OD値)が低下しない範囲でチタン酸窒化物の一部を他の顔料、例えば赤顔料で代えることも可能である。

【0019】本発明で使用されるポリイミド樹脂は例えば、前駆体としてのポリアミック酸を加熱閉環イミド化することによって形成される。ポリアミック酸は、通常次の一般式(2)で表される構造単位を主成分とする。

【0020】



ここで上記式(2)中のnは0あるいは1~4の数である。R<sup>1</sup>は酸成分残基であり、R<sup>1</sup>は少なくとも2個の炭素原子を有する3価または4価の有機基を示す。耐熱性の面から、R<sup>1</sup>は環状炭化水素、芳香族環または芳香族複素環を含有し、かつ炭素数6から30の3価または4価の基が好ましい。R<sup>1</sup>の例として、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフタレン基、ペリレン基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルスルfonyl基、ジフェニルプロパン基、ベンゾフェノン基、ビフェニルトリフルオロプロパン基、シクロブチル基、シクロペンチル基などから誘導された基が挙げられるがこれらに限定されるものではない。R<sup>2</sup>は少なくとも2個の炭素原子を有する2価の有機基を示す。耐熱性の面から、R<sup>2</sup>は環状炭化水素、芳香族環または芳香族複素環を含有し、かつ炭素数6から30の2価の基が好ましい。R<sup>2</sup>の例として、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフタレン基、ペリレン基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルスルfonyl基、ジフェニルプロパン基、ベンゾフェノン基、ビフェニルトリフルオロプロパン基、ジフェニルメタン基、シクロヘキシルメタン基などから誘導された基が挙げられるがこれらに限定されるものではない。上記式(2)で表される構造単位を主成分とするポリマーはR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>がこれらの内各々1個から構成されていても良いし、各々2種以上から構成される共重合体であっても良い。

【0021】本発明においては、この黒色被覆組成物を樹脂ブラックマトリックスとして使用する。一般に樹脂

ブラックマトリックスの塗液を基板上に、ディップ法、ロールコータ法、スピナー法、ダイコーティング法、ワイヤーバーによる方法などによって塗布し、この後、オーブンやホットプレートを用いて加熱乾燥および硬化を行う。加熱条件は、使用する樹脂、溶媒、塗布量により異なるが、通常50~400°Cで、1~300分加熱することが好ましい。

【0022】こうして得られた塗布膜は、通常、フォトリソグラフィーなどの方法を用いてパターン加工される。すなわち、樹脂が非感光性の樹脂である場合は、その上にフォトレジストの被膜を形成した後に、また、樹脂が感光性の樹脂である場合は、そのままあるいは酸素遮断膜を形成した後に露光現像を行い所望のパターンにする。また、必要に応じて、フォトレジストまたは酸素遮断膜を除去した後、加熱し硬化させる。熱硬化条件は、樹脂により異なるが、前駆体からポリイミド系樹脂を得る場合には、通常200~350°Cで1~60分加熱するのが一般的である。

【0023】こうして得られる樹脂ブラックマトリックスは、波長430~640nmの可視光域において光学濃度(OD値)が3.0以上であることが好ましい。より好ましくは3.5以上、さらに好ましくは4.0以上である。光学濃度(OD値)が2.5以下である場合、液晶駆動時の表示のコントラストが低下し、表示品位が著しく低下する傾向となる。すなわちブラックマトリックスにより十分に遮光されず、液晶表示装置内に形成された薄膜トランジスター等に光が入射した場合、薄膜トランジスターの誤動作を生じる場合がある。

【0024】樹脂ブラックマトリックスの膜厚としては、ブラックマトリックスとして使用可能な範囲であれば特に限定されないが、好ましくは、0.5~2.0μm、より好ましくは0.7~1.5μmである。

【0025】本発明においては、この樹脂ブラックマトリックスを使用して液晶表示用カラーフィルターを製造することができる。本発明の樹脂ブラックマトリックスを液晶表示用カラーフィルターに用いる場合、通常の製造工程としては、例えば特公平2-1311号公報に示されているように、まず透明基板上にブラックマトリックス、次いで赤(R)、緑(G)、青(B)の色選択性を有する画素を形成せしめ、この上に必要に応じてオーバーコート膜を形成させるものである。なお、画素の具体的な材質としては、任意の光のみを透過するように膜厚制御された無機膜や、染色、染料分散あるいは顔料分散された着色樹脂膜などがある。

【0026】本発明のカラーフィルターの画素に用いられる顔料には特に制限はないが、耐光性、耐熱性、耐薬品性に優れた物が望ましい。代表的な顔料の具体的な例をカラーインデックス(CI)ナンバーで示す。黄色顔料の例としてはピグメントイエロー20、24、83、86、93、94、109、110、117、125、

7  
 137、138、139、147、148、153、1  
 54、166、173などがあげられる。橙色顔料の例  
 としてはピグメントオレンジ13、31、36、38、  
 40、42、43、51、55、59、61、64、6  
 5などが挙げられる。赤色顔料の例としてはピグメント  
 レッド9、97、122、123、144、149、1  
 66、168、177、190、192、215、21  
 6、224などが挙げられる。紫色顔料の例としてはピ  
 グメントバイオレット19、23、29、32、33、  
 36、37、38などが挙げられる。青色顔料の例とし  
 てはピグメントブルー15(15:3、15:4、1  
 5:6など)、21、22、60、64などが挙げられ  
 る。緑色顔料の例としてはピグメントグリーン7、1  
 0、36、47などが挙げられる。なお、顔料は必要に  
 応じて、ロジン処理、酸性基処理、塩基性基処理などの  
 表面処理が施されている物を使用してもよい。また、樹  
 脂ブラックマトリックスの密着力を向上させるために、  
 必要に応じて顔料表面を樹脂で被覆したものを用いても  
 よい。

【0027】着色樹脂膜として用いられる樹脂に特に制  
 限は無く、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリ  
 アミド、ポリイミドなどを使用することができる。製造  
 プロセスの簡便さや、耐熱性、耐光性などの面から顔料  
 としては顔料分散された樹脂膜を用いることが好まし  
 い。パターン形成の容易さの点からは顔料分散された感  
 い。光性のアクリル樹脂を用いることが好ましい。しかし、  
 耐熱性、耐薬品性の面からは、顔料分散されたポリイミ  
 ド膜を用いることが好ましい。

【0028】液晶表示装置用基板カラーフィルターで  
 は、顔料間に該遮光膜からなるブラックマトリックスが  
 配置される。ブラックマトリックスの配置により、液晶  
 表示装置のコントラストを向上させることができること  
 に加え、光による液晶表示装置の駆動素子の誤動作を防  
 止することができる。

【0029】本発明の液晶表示装置用基板上に固定され  
 たスペーサーを形成してもよい。固定されたスペーサー  
 たスペーサーを形成することにより、液晶表示装置の製造工程  
 において球状スペーサーを散布する工程や、シール剤内  
 にロッド状のスペーサーを混練りする工程を省略するこ  
 とができる。

【0030】固定されたスペーサーの形成は、フォトリ  
 ソグラフィーや印刷、露着などの方法によって行われ  
 る。スペーサーを容易に設計通りの位置に形成できるの  
 で、フォトリソグラフィーによって形成することが好ま  
 しい。

【0031】本発明においては、基板上に樹脂ブラック  
 マトリックスを形成した後又は顔料を形成した後又は固  
 定されたスペーサーを配した後に、オーバーコート膜を  
 形成してなるカラーフィルターであることがより好まし  
 い。

【0032】加熱硬化後の該オーバーコートの厚みは、  
 凹凸のある基板上に塗布された場合、オーバーコート剤  
 のレベリング性により、凹部(周囲より低い部分)では  
 厚く、凸部(周囲より高い部分)では薄くなる傾向があ  
 る。本発明においてのオーバーコートの厚みには、特に  
 制限がないが、0.01~5μm、好ましくは0.03  
 ~4μm、さらに好ましくは0.04~3μmである。

### 【0033】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき、さらに具体  
 的に説明する。もっとも、本発明は下記実施例に限定さ  
 れるものではない。

### 【0034】実施例1

γ-ブチロラクトン(3825g)溶媒中で、ピロメリ  
 ット酸二無水物(149.6g)、ベンゾフェノンテト  
 ラカルボン酸二無水物(225.5g)、3,3'-ジ  
 アミノジフェニルスルfonyl(69.5g)、4,4'-  
 アジアミノジフェニルエーテル(210.2g)、ビス  
 -3-(アミノプロピル)テトラメチルシロキサン(1  
 7.4g)を60℃、3時間反応させた後、無水マレイ  
 ン酸(2.25g)を添加し、更に60℃1時間反応さ  
 せることによって、前駆体であるポリアミック酸溶液  
 (ポリマー濃度15重量%)を得た。

【0035】遮光剤としてのチタン酸塗化物Aの粉末を測定  
 理学電機製X線回折装置を用いて回折スペクトルを測定  
 したところ、I<sub>1</sub>、I<sub>2</sub>、I<sub>3</sub>として15cps、35cps  
 98cpsが得られ、X線強度比Rは0.411  
 であった。このチタン酸塗化物を11.2g、前記のポ  
 リマー濃度15重量%のポリアミック酸溶液18.7  
 g、N-メチル-2-ピロリドン57.2g、3-メチ  
 ル-3-メトキシブチルアセテート12.9gをガラス  
 ピース100gとともにホモジナイザーを用い、700  
 rpmで30分間分散処理後、ガラスピースを濾過に  
 より除去し、チタン酸塗化物濃度14重量%の分散液を  
 得た。

【0036】この分散液27.5gに、前記のポリマー  
 濃度15重量%ポリアミック酸溶液3.7g、γ-ブチロ  
 ラクトン1.0g、N-メチル-2-ピロリドン6.  
 0g、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート1.  
 8gを添加混合し、黒色ペーストを作製した。このペ  
 イーストを無アルカリガラス基板上に塗布後、145℃でブ  
 リーベークを行い、ポリイミド前駆体黒色着色膜を形成し  
 た。次に該ポリイミド前駆体黒色着色膜を290℃に加  
 热して熱硬化を行い、ポリイミドに転換して樹脂ブラック  
 マトリックスを形成した。この時のチタン酸塗化物/  
 ポリイミド樹脂の重量比は70/30であった。得られ

た樹脂ブラックマトリックス用遮光膜の厚みは1 μmであり、OD値は3.72と高く、電気抵抗は $9 \times 10^{10}$  Ω・cmであった。

#### 【0037】実施例2

遮光剤として、チタン酸窒化物Bの粉末を理学電機製X線回折装置を用いて回折スペクトルを測定したところ、I<sub>1</sub>、I<sub>2</sub>、I<sub>3</sub>として54 cps、37 cps、85 cpsが得られ、X線強度比Rは0.288であった。遮光剤をチタン酸窒化物Bとした以外は実施例1と同様の方法で樹脂ブラックマトリックス用遮光膜を作成した。得られた樹脂ブラックマトリックス用遮光膜の厚みは1 μmであり、OD値は3.20、電気抵抗は $3 \times 10^{10}$  Ω・cmであった。

#### 【0038】実施例3

遮光剤として、チタン酸窒化物Cの粉末を理学電機製X線回折装置を用いて回折スペクトルを測定したところ、I<sub>1</sub>、I<sub>2</sub>、I<sub>3</sub>として85 cps、18 cps、91 cpsが得られ、X線強度比Rは0.301であった。チタン酸窒化物Cとした以外は実施例1と同様の方法で樹脂ブラックマトリックス用遮光膜を作成した。得られた樹脂ブラックマトリックス用遮光膜の厚みは1.1 μmであり、1 μmあたりのOD値は3.35であり、電気抵抗は $2 \times 10^{10}$  Ω・cmであった。

#### 【0039】実施例4

遮光剤として、チタン酸窒化物Dの粉末を理学電機製X線回折装置を用いて回折スペクトルを測定したところ、I<sub>1</sub>、I<sub>2</sub>、I<sub>3</sub>として21 cps、42 cps、89 cpsが得られ、X線強度比Rは0.339であった。チタン酸窒化物Dとした以外は実施例1と同様の方法で樹脂ブラックマトリックス用遮光膜を作成した。得られた樹脂ブラックマトリックス用遮光膜の厚みは1 μm、OD値は3.58、電気抵抗は $1 \times 10^{10}$  Ω・cmであった。

#### 【0040】実施例5

遮光剤として、チタン酸窒化物Eの粉末を理学電機製X線回折装置を用いて回折スペクトルを測定したところ、I<sub>1</sub>、I<sub>2</sub>、I<sub>3</sub>として100 cps、13 cps、80 cpsが得られ、X線強度比Rは0.265であった。チタン酸窒化物Eとした以外は実施例1と同様の方法で樹脂ブラックマトリックス用遮光膜を作成した。得られた樹脂ブラックマトリックス用遮光膜の厚みは1 μm、OD値は3.02、電気抵抗は $5 \times 10^{10}$  Ω・cmであった。

#### 【0041】実施例6

遮光剤として、チタン酸窒化物Fの粉末を理学電機製X線回折装置を用いて回折スペクトルを測定したところ、I<sub>1</sub>、I<sub>2</sub>、I<sub>3</sub>として52 cps、39 cps、74 cpsが得られ、X線強度比Rは0.252であった。チタン酸窒化物Fとした以外は実施例1と同様の方法で樹脂ブラックマトリックス用遮光膜を作成した。得られた

樹脂ブラックマトリックス用遮光膜の厚みは1 μm、OD値は3.00、電気抵抗は $5 \times 10^{10}$  Ω・cmであった。

#### 【0042】比較例1

遮光剤としてのチタン酸窒化物Gの粉末を理学電機製X線回折装置を用いて回折スペクトルを測定したところ、I<sub>1</sub>、I<sub>2</sub>、I<sub>3</sub>として118 cps、20 cps、83 cpsが得られ、X線強度比Rは0.230であった。このチタン酸窒化物Gを3.2 g、アクリル共重合樹脂2.2 g、エチレングリコールモノエチルエーテル2.3 g、キシレン22.3 gをコボールミルで15分間分散してペーストを作製した。この時のチタン酸窒化物/アクリル樹脂の重量比率は60/40であった。得られた樹脂ブラックマトリックス用遮光膜の厚みは1.5 μmであり、1 μmあたりのOD値は2.4、体積抵抗は $1 \times 10^{10}$  Ω・cmであった。

#### 【0043】比較例2

遮光剤としてのチタン酸窒化物Hの粉末を理学電機製X線回折装置を用いて回折スペクトルを測定したところ、I<sub>1</sub>、I<sub>2</sub>、I<sub>3</sub>として80 cps、57 cps、91 cpsが得られ、X線強度比Rは0.220であった。このチタン酸窒化物Hと、アクリル共重合樹脂から比較例1と同様の方法で遮光性薄膜を作製した。なお、この時のチタン酸窒化物/アクリル樹脂の重量比率は70/30であった。得られた樹脂ブラックマトリックス用遮光膜の1 μmあたりのOD値は2.75、体積抵抗は $7 \times 10^{10}$  Ω・cmであった。

#### 【0044】実施例7

実施例4で調製した分散液20.6 gに、同じく実施例1で調製したポリマー濃度1.5重量%ポリアミック酸溶液6.4 g、γ-ブチロラクトン0.4 g、N-メチル-2-ピロリドン9.7 g、3-メチル-3メトキシブチルアセテート2.8 gを添加混合し、黒色ペーストを作製した。本ペーストを実施例1と同様に無アルカリガラス基板上に塗布後、145°Cでプリベークを行い、ポリイミド前駆体黒色着色膜を形成した。次に該ポリイミド前駆体黒色着色膜を290°Cに加熱して熱硬化を行い、ポリイミドに転換して樹脂ブラックマトリックスを形成した。この時のチタン酸窒化物/ポリイミド樹脂の重量比は60/40であった。得られた樹脂ブラックマトリックス用遮光膜の厚みは1.2 μmであり、1 μmあたりのOD値は2.95、体積抵抗は $6 \times 10^{10}$  Ω・cmであった。

#### 【0045】実施例8

(カラーフィルターの作製) 実施例4と同様の方法でポリイミド前駆体黒色着色膜を形成後、冷却し、ポジ型フォトレジストを塗布して、90°Cで加熱乾燥してフォトレジスト被膜を形成した。これを紫外線露光機を用いて、フォトマスクを介して露光した。露光後、アルカリ現像液に浸漬し、フォトレジストの現像、ポリイミド前

駆体黒色着色膜のエッティングを同時にを行い、開口部を形成した。エッティング後、不要となったフォトレジスト層をメチルセルソルブアセテートにて剥離した。エッティングされたポリイミド前駆体黒色着色膜を290℃に加熱して熱硬化を行い、ポリイミドに転換して樹脂ブラックマトリックスを形成した。

【0046】[画素の作製]  $\gamma$ -ブチロラクトンとN-メチル-2-ピロリドンの混合溶媒中で、ピロメリット酸二無水物(0.5モル当量)、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(0.49モル当量)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(0.95モル当量)、ビス-3-(アミノプロピル)テトラメチルシロキサン(0.05モル当量)を反応させ、ポリアミック酸溶液(ポリマー濃度20重量%)を得た。このポリアミック酸溶液を200g取り出し、それに $\gamma$ -ブチロラクトン186g、ブチルセロソルブ64gを添加して、ポリマー濃度10重量%の画素用ポリアミック酸溶液を得た。ビグメントレッド177(アントラキノンレッド)4g、 $\gamma$ -ブチロラクトン40g、ブチルセロソルブ6gをガラスピーズ100gとともにホモジナイザーを用い、7000rpmで30分間分散処理後、ガラスピーズを濾過により除去し、顔料濃度8重量%の顔料分散液を得た。顔料分散液30gに、前記のポリマー濃度10重量%の画素用ポリアミック酸溶液30gを添加混合し、赤色ペーストを得た。

【0047】樹脂ブラックマトリックス上に赤色ペーストを塗布し、プリベークを行い、ポリイミド前駆体赤色着色膜を形成した。フォトレジストを用い、前記と同様な手段により、赤色画素の形成し、290℃に加熱して熱硬化を行った。ビグメントグリーン7(フタロシアニングリーン)3.6g、ビグメントイエロー-83(ベンジンイエロー)0.4g、 $\gamma$ -ブチロラクトン32g、ブチルセロソルブ4gをガラスピーズ120gとともにホモジナイザーを用い、7000rpmで30分間分散処理後、ガラスピーズを濾過により除去し、顔料濃度10重量%の顔料分散液を得た。顔料分散液32gに、前記のポリマー濃度10重量%の画素用ポリアミック酸溶液30gを添加混合し、緑色カラーペーストを得

た。

【0048】赤色ペーストを用いた時と同様にして、緑色画素の形成し、290℃に加熱して熱硬化を行った。前記のポリマー濃度10重量%の画素用ポリアミック酸溶液60gと、ビグメントブルー15(フタロシアニンブルー)2.8g、N-メチル-2-ピロリドン30g、ブチルセロソルブ10gをガラスピーズ150gとともにホモジナイザーを用い、7000rpmで30分間分散処理後、ガラスピーズを濾過により除去し、青色カラーペーストを得た。前記と同様な手順により、青色画素の形成し、290℃に加熱して熱硬化を行った。このようにしてカラーフィルターを作製した。樹脂ブラックマトリックスの膜厚は1.2μmであり、1μmあたりのOD値は3.57であった。

【0049】(カラー液晶表示素子の作製と評価)このカラーフィルター上にポリイミド系の配向膜を設け、ラビング処理を施した。また、同様に、TFT素子および対向する極形電極群からなる液晶表示素子用基板についても、ポリイミド系の配向膜を設け、ラビング処理を施した。この2枚の基板を樹脂ブラックマトリックスにかかるようにシール剤を塗布し貼り合わせた。次にシール部に設けられた注入口から液晶を注入した。液晶を注入後、注入口を封止し、さらに偏光板を基板の外側に貼り合わせることによってインプレーン・スイッチング方式の液晶表示装置を作製したところ、特に遮光性に優れた液晶表示装置を得ることができた。

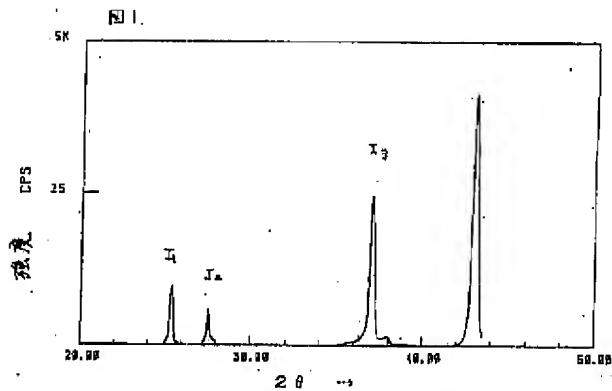
#### 【0050】

【発明の効果】本構成によれば、高遮光性、高体積抵抗共に優れた黒色被膜組成物を得ることができ、高遮光性、高体積抵抗共に優れた樹脂ブラックマトリックスが製造可能となり、さらに表示の優れたカラーフィルターを得ることができ、特にインプレーン・スイッチング素子による液晶表示装置において遮光性の優れた良好な表示を得ることが可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】チタンブラックのX線回折強度を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.	識別記号	F I	テマコト (参考)
G 02 F 1/1335	5 0 0	G 02 F 1/1335	5 0 5
	5 0 5	C 08 L 101/00	